日　本　国　特　許　庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月１０日

出願番号
Application Number: 特願２００２－２９７２６０

[ST.10/C]: [ＪＰ２００２－２９７２６０]

出願人
Applicant(s): 日本エー・エス・エム株式会社

２００３年　６月１８日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 太田信一郎

出証番号　出証特２００３－３０４７３６３

【書類名】　特許願
【整理番号】　P02841
【提出日】　平成14年10月10日
【あて先】　特許庁長官　太田　信一郎　殿
【国際特許分類】　H01L 21/31
C23C 16/00
【発明者】
【住所又は居所】　東京都多摩市永山６丁目２３番１日本エー・エス・エム株式会社内
【氏名】　佐藤　清志
【発明者】
【住所又は居所】　東京都多摩市永山６丁目２３番１日本エー・エス・エム株式会社内
【氏名】　ゴンダル，カマル・キショウ
【特許出願人】
【識別番号】　000227973
【氏名又は名称】　日本エー・エス・エム株式会社
【代理人】
【識別番号】　100069899
【弁理士】
【氏名又は名称】　竹　内　澄　夫
【電話番号】　03-3503-5460
【代理人】
【識別番号】　100096725
【弁理士】
【氏名又は名称】　堀　明▲ひこ▼
【手数料の表示】
【予納台帳番号】　053062
【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　9506289

【プルーフの要否】　要

【書類名】明細書

【発明の名称】シリコンカーバイド膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】プラズマCVD法により半導体基板上へシリコンカーバイド膜を製造するための方法であって、

珪素、炭素及び水素を含む所定の流量の原料ガス及び所定の流量の不活性ガスから成る材料ガスを反応室内に導入する工程と、

少なくとも１種類の高周波電力を前記反応室内の反応領域に印加する工程と、

前記少なくとも１種類の高周波電力を印加した状態で、前記材料ガス中の前記原料ガス及び前記不活性ガスの混合比を変化させる工程と、

から成る方法。

【請求項２】請求項１に記載の方法であって、前記混合比を変化させる工程は、原料ガスの流量のみを不連続的に減少させるか、不活性ガスの流量のみを不連続的に増加させるかまたは原料ガスの流量を不連続的に減少させかつ不活性ガスの流量を不連続的に増加させる工程から成る、ところの方法。

【請求項３】請求項１に記載の方法であって、前記混合比を変化させる工程は、原料ガスの流量のみを連続的に減少させるか、不活性ガスの流量のみを連続的に増加させるかまたは原料ガスの流量を連続的に減少させかつ不活性ガスの流量を連続的に増加させる工程から成る、ところの方法。

【請求項４】請求項１に記載の方法であって、前記原料ガスはテトラメチルシラン若しくはトリメチルシランから成る、ところの方法。

【請求項５】請求項１に記載の方法であって、前記不活性ガスはヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン若しくはクリプトンから成る、ところの方法。

【請求項６】請求項１に記載の方法であって、前記材料ガスを導入する工程において、前記原料ガスに対する前記不活性ガスの流量比は１～３である、ところの方法。

【請求項７】請求項２に記載の方法であって、混合比が変化した後の前記原料ガスに対する前記不活性ガスの流量比は５～１００である、ところの方法。

【請求項８】請求項３に記載の方法であって、原料ガスの流量はゼロまで連続的

に減少する、ところの方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマCVD法を使った成膜方法に関し、特に銅配線のエッチングストップ膜として作用するシリコンカーバイド膜の成膜方法に関する。

【０００２】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、CPU、メモリ、システムLSI等のLSI装置において、金属配線としてアルミニウム合金が使用されている。当該アルミニウム配線間を絶縁するために、シリコン酸化膜が使用されており、一部のLSI装置ではフッ素含有シリコン酸化膜が使用されている。

【０００３】

近年、LSI装置の高速化を図るために、アルミニウムに比べ電気抵抗のより低い銅が金属配線材料として採用され、層間絶縁膜として信号遅延の原因となる配線間容量を低減するために低誘電率を有する炭素含有シリコン酸化膜が採用され始めている。この銅配線構造のLSI装置では、炭素含有シリコン酸化膜の絶縁層に銅配線施工用の溝若しくは穴を製造するために、エッチングストップ膜が使用される。従来、エッチングストップ膜として、炭素含有シリコン酸化膜と比較してドライエッチング速度が遅くかつ銅の拡散を防止する機能を有するシリコン窒化膜が用いられてきた。しかし、シリコン窒化膜は誘電率が７程度と高いため、炭素含有シリコン酸化膜を適用したとしても、全体として配線間容量が増加してしまうという問題がある。

【０００４】

この問題を解決するためにシリコンカーバイド膜をエッチングストップ膜として使用する技術が開発された（例えば、非特許文献１参照）。

【０００５】

【特許文献１】

米国特許第５８００８７８号明細書

【０００６】

シリコンカーバイド膜の誘電率は約５程度であり、誘電率が約３程度の炭素含有シリコン酸化膜と組み合わせて、銅配線を使用したLSI装置に適用されている。

【０００７】

一般に、シリコンカーバイド膜と呼ばれるものにはいくつかの組成が存在する。その一つは、Si、C、Hにより構成されるシリコンカーバイド膜である。この膜は、酸素若しくは水分を吸収しやすい性質があり、大気中に放置すると膜の応力若しくは誘電率が変化してしまうという欠点を有する。また、膜のリーク電流が大きく、絶縁性に劣る性質を有する。これらの問題を解決するために膜の表面を不活性ガスのプラズマで処理することによって表面からの水分若しくは酸素の進入を防止する技術が開発された（例えば、非特許文献２参照）。

【０００８】

【非特許文献２】

米国特許出願公開第２００２／００５４９６２号明細書

【０００９】

しかし、この方法では膜の最表面を改質するのみであり、SiCH膜の内部特性は改善されず、膜のリーク電流は相変わらず大きく、電気絶縁性に劣る。また、この膜の誘電率は約４．５～５であって、高速化を目指す現在のLSI装置への適用は困難である。

【００１０】

他の組成のシリコンカーバイド膜として、Si、C、N、Hより構成されるもの、Si、C、O、Hより構成されるもの等が例えば、非特許文献３、４、５、６に開示されている。

【００１１】

【非特許文献３】

米国特許出願公開２００１／００３０３６９号明細書

【非特許文献４】

米国特許出願公開２００２／００２７２８６号明細書

【非特許文献５】

米国特許出願公開２００１／００５１４４５号明細書

【非特許文献６】

米国特許出願公開２００１／００３１５６３号明細書

【００１２】

これらのシリコンカーバイド膜は上記SiCH膜と比較してリーク電流が小さく絶縁性に優れている。特に、SiCOH膜は酸素の比率によっては約４．２の低誘電率を実現することが可能である。しかし、これらのシリコンカーバイド膜はその化学的性質が炭素含有シリコン酸化膜に類似しているため、炭素含有シリコン酸化膜とのエッチング速度差が小さくなり（３～４倍以内）エッチングストップ性能が低下するという問題を有する。特に、酸素含有量を高めて誘電率を低下させたSiCOH膜は、配線間の絶縁膜として用いられる炭素含有シリコン酸化膜と近似した化学組成となるため、炭素含有シリコン酸化膜に近い速度でエッチングされてしまい、C_4F_8+O_2+Arガスを使ったリアクティブ・イオン・エッチング法(RIE)により形成される銅配線用の穴若しくは溝を設計通りに形成することが困難となる。また、LSI装置の高速化を図るために、エッチングストップ膜には４以下の低誘電率を達成することが求められている。

【００１３】

したがって、本発明の目的は、誘電率が４以下であり、大気中で放置しても膜応力が変化せず、リーク電流が小さく、かつ炭素含有シリコン酸化膜よりドライエッチ速度が非常に遅い、銅配線のエッチングストップ膜として使用され得るシリコンカーバイド膜を製造する方法を与えることである。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係るシリコンカーバイド膜を製造する方法は以下の工程から成る。

【００１５】

プラズマCVD法により半導体基板上へシリコンカーバイド膜を製造するための方法は、

珪素、炭素及び水素を含む所定の流量の原料ガス及び所定の流量の不活性ガスから成る材料ガスを反応室内に導入する工程と、

少なくとも１種類の高周波電力を反応室内の反応領域に印加する工程と、

少なくとも１種類の高周波電力を印加した状態で、材料ガス中の原料ガス及び不活性ガスの混合比を変化させる工程と、

から成る。

【００１６】

具体的には、混合比を変化させる工程は、原料ガスの流量のみを不連続的に減少させるか、不活性ガスの流量のみを不連続的に増加させるかまたは原料ガスの流量を不連続的に減少させかつ不活性ガスの流量を不連続的に増加させる工程から成る。

【００１７】

この場合、混合比が変化した後の原料ガスに対する不活性ガスの流量比は５～１００である。

【００１８】

他に、混合比を変化させる工程は、原料ガスの流量のみを連続的に減少させるか、不活性ガスの流量のみを連続的に増加させるかまたは原料ガスの流量を連続的に減少させかつ不活性ガスの流量を連続的に増加させる工程から成る。

【００１９】

この場合、原料ガスの流量はゼロまで連続的に減少する。

【００２０】

【発明の実施の態様】

以下、図面を参照しながら本願を詳細に説明する。図１は、本発明に係る半導体基板上にシリコンカーバイド膜を成膜するための方法に使用するプラズマCVD装置を略示したものである。プラズマCVD装置1は、反応室2と、該反応室内にあって半導体基板9を載置するためのサセプタ3と、該サセプタ3に対向して設置され、半導体基板9に材料ガスを均一に噴射するためのシャワーヘッド4とから成る。

【００２１】

反応室2の側壁には、反応室2内部を真空排気するための排気口20が設けられ、該排気口20は配管19を通じて真空ポンプ（図示せず）に結合されている。排気口20と真空ポンプとの間には反応室2内部の圧力を調節するためのコンダクタンス調整バルブ21が設置されている。該コンダクタンス調整バルブ21は圧力制御装置22を介して反応室内部の圧力を測定するための圧力計23と電気的に接続されている。

【００２２】

また、反応室2の側壁には開口部28が設けられ、該開口部28はゲートバルブ30を介して半導体基板9を反応室2内に搬入及び搬出するための搬送室（図示せず）と結合されている。

【００２３】

サセプタ3の下方には半導体基板9を加熱するためのアルミニウム合金製ヒータ5が設けられている。アルミニウム合金製ヒータ5の内部には、抵抗加熱型シースヒータ24及び熱電対25が埋設され、それらは半導体基板9を所定の温度に制御するための温度制御器26に接続されている。サセプタ3及びアルミニウム合金製ヒータ5はプラズマ放電の一方の電極を画成するために接地27されている。サセプタ3及びアルミニウム合金製ヒータ5の代わりにセラミックヒータを使用してもよい。その際、セラミックヒータは半導体基板を直接保持するようサセプタを兼ねることができる。セラミックヒータは、抵抗加熱型ヒータを一体焼結して製作されたセラミック基体から成る。セラミック基体の素材として、フッ素若しくは塩素系の活性種に耐久性を有する窒化物若しくは酸化物のセラミックが挙げられる。好適にはセラミック基体は窒化アルミニウムから成るが、酸化アルミニウム若しくは酸化マグネシウムであっても良い。

【００２４】

反応室2内にあって、サセプタ3と対向する位置にシャワーヘッド4が設置されている。該シャワーヘッド4の下面12には材料ガスを半導体基板9に均一に噴射するためのφ0.5mm～1.0mmの細孔（図示せず）が約1000～5000個設けられている。当該シャワーヘッド4は好適には整合回路10を介して高周波発振器(8,8')と電気的に接続され、プラズマ放電のもう一方の電極を画成する。ここで、サセプタ3

に高周波発振器を接続し、シャワーヘッド4を接地することもできる。高周波発振器(8,8')はそれぞれ13MHz以上（通常工業的には、13.56MHz若しくは27.12MHz）及び100kHz～1MHz（好適には300kHz～400kHz）の異なる２種類の高周波電力を生成する。これら２種類の高周波電力は整合回路10の内部で合成されシャワーヘッド4に供給される。シャワーヘッド4から半導体基板9上の反応空間に供給された材料ガスは、シャワーヘッド4に印加された高周波電力により形成されるプラズマ放電により励起分解されて、半導体基板9上に薄膜を成長させる。

【００２５】

シャワーヘッド4の上面略中央部にはガス導入口29が設けられている。該ガス導入口29には配管6が結合されている。配管6の上流部にはバルブ7を介し遠隔プラズマ室17が結合されている。遠隔プラズマ室17にはさらに配管18が結合されその上流部にはバルブ15及び質量流量制御器14が結合されている。配管18の末端部はクリーニングガス用のガス流入ポート16を画成する。クリーニングガスの種類に応じて、ガス流入ポート16の数が決められる。ガス流入ポート16から供給され、質量流量制御器14にて所定の流量に制御されたクリーニングガスは反応室2内部をクリーニングするべく遠隔プラズマ室17において活性化される。

【００２６】

配管6のガス導入口29とバルブ7との間の位置には、バルブ11を介して配管12が結合されている。配管12の上流部にはバルブ15及び質量流量制御器14が結合されている。配管12の末端部は材料ガス用のガス流入ポート13を画成する。材料ガスの種類に応じて、ガス流入ポート13の数が決められる。ガス流入ポート13から供給され、質量流量制御器14にて所定の流量に制御された各種材料ガスは配管12及び配管6を通じて混合され、ガス導入口29を介してシャワーヘッド4へ供給される。

【００２７】

次に、本発明に係る半導体基板上にシリコンカーバイド膜を製造する方法について説明する。図２は、本発明に係るシリコンカーバイド膜を製造する方法に使用する成膜シーケンスの好適実施例を示す。成膜シーケンスAは、材料ガス導入ステップ(34,35)、成膜ステップ(31,32)及びパージステップ36から成る。

【００２８】

材料ガス導入ステップは不活性ガス導入ステップ34及び原料ガス導入ステップ35から成る。反応室2内に半導体基板9が搬入され、所定の温度（好適には300～400℃、さらに好適には320～350℃）に加熱された後、不活性ガス導入ステップ34において、100sccm～3000sccmの範囲で流量制御された不活性ガス（好適にはヘリウム）が反応室2内に導入される。不活性ガスとしてHeの代わりにアルゴン、ネオン、キセノン、クリプトンまたはこれらの混合ガスを使用してもよい。不活性ガスとしてアルゴン若しくはアルゴン及びヘリウムの混合ガスを使用することにより、膜応力が高くかつ膜密度の大きい膜を成膜することができる。不活性ガスが導入された段階で、反応室2内の圧力は100～1000Pa（好適には、400～700Pa）の範囲で決定された値に制御される。次に、原料ガス導入ステップ35において、100sccm～1000sccmの範囲で流量制御された原料ガス（好適にはテトラメチルシラン($Si(CH_3)_4$)）が反応室2内に導入される。ここで、原料ガスとして、トリメチルシランを使用してもよい。材料ガス導入ステップにおいて、導入される原料ガスに対する不活性ガスの流量比は好適には１～３である。反応室内に材料ガスを導入する際、設計された時間の間に流量をゼロから所定の値まで一定の速度で上昇させるランプアップ法が採用される。これは、反応室2内への急激なガス流入による反応室の圧力上昇で、反応室内でパーティクルが浮遊し、該パーティクルが半導体基板9上に付着することを防止するためである。

【００２９】

続く成膜ステップは第１成膜ステップ31及び第２成膜ステップ32から成る。第１成膜ステップ31における材料ガスの割合は好適にはテトラメチルシラン：200～500sccmに対しHe：300～1500sccmであり、より好適には、テトラメチルシラン：200～500sccmに対しHe：300～600sccmである。材料ガス流量と反応室内圧力の安定が確認された後、シャワープレート4に27.12MHz及び400kHzの高周波電力がそれぞれ200W～1000W及び50W～500W（好適には、それぞれ300W～600W及び100W～300W）の範囲で印加される。27.12MHzの高周波電力を利用することにより、半導体基板9へのプラズマダメージ及びプラズマによる帯電が低減されるという効果がある。相対的に高い方の高周波電力の周波数として、13.56MHzを使用すること

もできる。第１成膜ステップ31の実行時間は、目標とするシリコンカーバイド膜の膜厚と成膜速度（好適には100nm/min～200nm/min）から算出される時間により決定される。第１成膜ステップ31では半導体基板9上に比誘電率4.0～4.2のシリコンカーバイド基礎膜が形成される。このシリコンカーバンド基礎膜は従来のシリコンカーバイド膜に比べより低い比誘電率を有しているが、膜形成反応が未完であるため、このまま放置すると水分若しくは酸素を吸収したり、反応したりして膜の特性が変化してしまう。そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、第１成膜ステップに続いて以下に説明する第２成膜ステップを実行することにより、これらの問題を解決できることを見いだした。

【００３０】

第１成膜ステップ31に続いて第２成膜ステップ32が実行される。第２成膜ステップにおいて、高周波電力及び反応室圧力は第１成膜ステップと同じである。第２成膜ステップ32では、Heの流量を保持した状態で、テトラメチルシランの流量のみを20sccm～600sccmの範囲まで不連続的に減少させる。第２成膜ステップ32において、テトラメチルシランに対するHeの流量比は５以上（好適には、５～１５）である。第２成膜ステップ32の実行時間は少なくとも３秒であり、シリコンカーバイド膜で一般的に要求される膜厚30nm～100nmの場合は好適には５秒～１０秒である。このように、第２成膜ステップ32において材料ガスの混合比を変化させて成膜反応を実行することにより、第１成膜ステップ31で形成されたシリコンカーバイド基礎膜の完全反応が遂行され、膜特性の経時変化が生じなくなる。

【００３１】

第２成膜ステップ32が完了した後、パージステップ36においてシャワーヘッド4への高周波電力の印加が停止され、同時にテトラメチルシランの供給が停止される。引き続き、反応室2内にはHeガスが流され、残存するテトラメチルシラン若しくはその分解生成揮発成分が反応室外へ排除される。

【００３２】

図３は、本発明に係るシリコンカーバイド膜を製造する方法に使用する成膜シーケンスの他の実施例を示す。成膜シーケンスBは、材料ガス導入ステップ(34,35)、成膜ステップ(31,40)及びパージステップ36から成る。材料ガス導入ステッ

プ及びパージステップは図２に示された成膜シーケンスAと同じなので説明を省略する。図３に示された成膜シーケンスBの成膜ステップは第１成膜ステップ31及び第２成膜ステップ40から成る。第１成膜ステップ31は成膜シーケンスAの第１成膜ステップ31と同様である。成膜シーケンスBでは第２成膜ステップ40において、テトラメチルシランの流量を一定に保持し、Heの流量のみを不連続的に増加させることにより、材料ガスの混合比を変化させる。具体的には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：100sccm～1000sccmに対しHe：100sccm～3000sccmであり、第２成膜ステップ40において、テトラメチルシラン：100sccm～1000sccmに対しHe：500sccm～10000sccmとする。好適には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：300sccm～1500sccmであり、第２成膜ステップ40において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：1000sccm～5000sccmとする。より好適には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：300sccm～600sccmであり、第２成膜ステップ40において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：1500sccm～3000sccmとする。第２成膜ステップ40において、テトラメチルシランに対するHeの流量比は５以上（好適には５～１０）である。

【００３３】

図４は、本発明に係るシリコンカーバイド膜を製造する方法に使用する成膜シーケンスの他の実施例を示す。成膜シーケンスCは、材料ガス導入ステップ(34,35)、成膜ステップ(31,50)及びパージステップ36から成る。材料ガス導入ステップ及びパージステップは図２に示された成膜シーケンスAと同じなので説明を省略する。図４に示された成膜シーケンスCの成膜ステップは第１成膜ステップ31及び第２成膜ステップ50から成る。第１成膜ステップ31は成膜シーケンスAの第１成膜ステップ31と同様である。成膜シーケンスCでは第２成膜ステップ50において、テトラメチルシランの流量を不連続的に減少させ、同時に、Heの流量を不連続的に増加させることにより、材料ガスの混合比を変化させる。具体的には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：100sccm～1000sccmに対しHe：100sccm～3000sccmであり、第２成膜ステップ50において、テトラメチルシラン：20sccm～600sccmとしHe：500sccm～10000sccmとする。好適には、第１成膜

ステップ31において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：300sccm～1500sccmであり、第２成膜ステップ50において、テトラメチルシラン：30sccm～100sccmとしHe：1000sccm～5000sccmとする。より好適には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：300sccm～600sccmであり、第２成膜ステップ50において、テトラメチルシラン：30sccm～50sccmとしHe：1500sccm～3000sccmとする。第２成膜ステップ50において、テトラメチルシランに対するHeの流量比は１６以上（好適には３０～６０）である。

【００３４】

図５は、本発明に係るシリコンカーバイド膜を製造する方法に使用する成膜シーケンスの他の実施例を示す。成膜シーケンスDは、材料ガス導入ステップ(34,35)、成膜ステップ(31,60)及びパージステップ36から成る。材料ガス導入ステップ及びパージステップは図２に示された成膜シーケンスAと同じなので説明を省略する。図５に示された成膜シーケンスDの成膜ステップは第１成膜ステップ31及び第２成膜ステップ60から成る。第１成膜ステップ31は成膜シーケンスAの第１成膜ステップ31と同様である。成膜シーケンスDでは第２成膜ステップ60において、Heの流量を一定に保持し、テトラメチルシランの流量のみを所定の速度で連続的にゼロまで減少させることにより、材料ガスの混合比を変化させる。具体的には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：100sccm～1000sccmに対しHe：100sccm～3000sccmであり、第２成膜ステップ60において、Heの流量を一定に保持した状態でテトラメチルシランの流量をゼロまで減少させる。好適には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：300sccm～1500sccmであり、第２成膜ステップ60において、Heの流量を一定に保持した状態でテトラメチルシランの流量をゼロまで減少させる。より好適には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：300sccm～600sccmであり、第２成膜ステップ60において、Heの流量を一定に保持した状態でテトラメチルシランの流量をゼロまで減少させる。第２成膜ステップ60におけるテトラメチルシラン流量の減少率は、第２成膜ステップ60の実行時間（少なくとも３秒、好適には５～１０秒）及び第１成膜ステップ31のテトラメチルシラン流量により決定される。

【００３５】

図６は、本発明に係るシリコンカーバイド膜を製造する方法に使用する成膜シーケンスの他の実施例を示す。成膜シーケンスEは、材料ガス導入ステップ(34,35)、成膜ステップ(31,70)及びパージステップ36から成る。材料ガス導入ステップ及びパージステップは図２に示された成膜シーケンスAと同じなので説明を省略する。図６に示された成膜シーケンスEの成膜ステップは第１成膜ステップ31及び第２成膜ステップ70から成る。第１成膜ステップ31は成膜シーケンスAの第１成膜ステップ31と同様である。成膜シーケンスEでは第２成膜ステップ70において、テトラメチルシランの流量を所定の速度で連続的にゼロまで減少させると同時にHeの流量を所定の速度で連続的に増加させることにより、材料ガスの混合比を変化させる。具体的には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：100sccm～1000sccmに対しHe：100sccm～3000sccmであり、第２成膜ステップ70において、テトラメチルシランの流量をゼロまで減少させながら同時にHeの流量を500sccm～10000sccmまで増加させる。好適には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：300sccm～1500sccmであり、第２成膜ステップ70において、テトラメチルシランの流量をゼロまで減少させながら同時にHeの流量を1000sccm～5000sccmまで増加させる。より好適には、第１成膜ステップ31において、テトラメチルシラン：200sccm～500sccmに対しHe：300sccm～600sccmであり、第２成膜ステップ70において、テトラメチルシランの流量をゼロまで減少させながら同時にHeの流量を1500sccm～3000sccmまで増加させる。第２成膜ステップ70におけるテトラメチルシラン流量の減少率及びHeの増加率は、第２成膜ステップ70の実行時間（少なくとも３秒、好適には５～１０秒）及び第１成膜ステップ31のテトラメチルシラン及びHeの流量により決定される。

【００３６】

上記した各シーケンスでの材料ガスの流量は、200m/mシリコン基板上にシリコンカーバイド膜を成膜する場合のものである。しかし、本発明に係る方法は200m/mのサイズの基板に限定されるものではない。それ以外の場合には、材料ガスの流量を適宜変更することとなるが、材料ガスの混合比は上記した各シーケンスで

の混合比と同様である。

【００３７】

【実施例】

以下、従来の方法で製造されたシリコンカーバイド膜と本発明に係る方法により製造されたシリコンカーバイド膜とで、膜特性を比較する実験を行ったので説明する。まず、以下の成膜条件で半導体基板(200m/mのシリコン基板)上にシリコンカーバイド膜を成膜する。成膜には図１に示されるプラズマCVD装置を使用した。成膜用の材料ガスとして、テトラメチルシラン（TMSと略す）及びヘリウム（He）を使用した。

①比較例１

成膜温度	TMS流量	He流量	反応室圧力	27.12MHz	400kHz
360℃	700sccm	3150sccm	665Pa	650W	180W

②比較例２

成膜温度	TMS流量	He流量	反応室圧力	27.12MHz	400kHz
330℃	700sccm	3150sccm	665Pa	650W	180W

③比較例３（成膜ステップ直後にHeプラズマ処理を15秒間実施）

成膜温度	TMS流量	He流量	反応室圧力	27.12MHz	400kHz
330℃	700sccm	3150sccm	665Pa	650W	180W

④実施例１（シーケンスD）

第１成膜ステップ：

成膜温度	TMS流量	He流量	反応室圧力	27.12MHz	400kHz
330℃	300sccm	500sccm	600Pa	400W	150W

第２成膜ステップ（実行時間：８秒間）：

成膜温度	TMS流量	He流量	反応室圧力	27.12MHz	400kHz
330℃	0sccm	2500sccm	600Pa	400W	150W

⑤実施例２（シーケンスD、不活性ガスとしてArを使用）

第１成膜ステップ：

成膜温度	TMS流量	Ar流量	反応室圧力	27.12MHz	400kHz
330℃	300sccm	500sccm	600Pa	400W	150W

第２成膜ステップ（実行時間：８秒間）：

成膜温度	TMS流量	Ar流量	反応室圧力	27.12MHz	400kHz
330℃	0sccm	2500sccm	600Pa	400W	150W

【００３８】

次に、上記成膜条件で製造されたシリコンカーバイド膜の特性を評価する実験を行った。評価したのは、膜の比誘電率、大気中で１週間放置した後の膜の応力変化、成膜後に半導体基板を４００℃まで加熱した後の応力変化、及び電圧１MV/cmを印加した時のリーク電流値である。表1は上記成膜条件で製造されたシリコンカーバイド膜特性の評価結果を示したものである。

【００３９】

【表1】

	比誘電率	大気中での応力変化(MPa)	加熱前後の応力変化(MPa)	リーク電流 ($\times 10^{-8}$A/cm^2)
比較例１	4.9	−10	480	8.6
比較例２	4.7	−65	370	1.7
比較例３	4.7	−15	375	1.0
実施例１	3.8	−3	100	0.20
実施例２	3.9	−5	50	0.15

【００４０】

まず、比誘電率に着目すると、比較例１～３のシリコンカーバイド膜の比誘電率がいずれも４以上と高いのに対し、本発明に係る方法で製造された実施例１及び２のシリコンカーバイド膜はいずれも４以下の低い比誘電率を達成していることがわかる。

【００４１】

また、大気中での応力変化に着目すると、比較例２のシリコンカーバイド膜は膜応力が65MPaだけ圧縮方向へ変化して膜質変動を起こしていることがわかる。比較例２に比べ、比較例１及び３のシリコンカーバイド膜は大気中での膜応力変化が小さく、比較的安定しているように見える。しかし、加熱前後の膜応力の変

化をみると、比較例１～３のシリコンカーバイド膜はいずれも300MPaを超える膜応力の変化が生じているのがわかる。LSI装置の多層配線製造工程において、半導体基板は約400℃の環境に晒されるため、シリコンカーバイド膜の応力が大きく変動すれば、相接する膜との境界が剥離する危険性がある。したがって、比較例１～３のシリコンカーバイド膜はLSI装置に使用される膜として不適切であると言える。

【００４２】

これに対して、実施例１及び２のシリコンカーバイド膜は大気中での応力変化がほとんどなく非常に安定している。また加熱前後の応力変化も100MPa以下と比較例に比べて非常に小さい。この結果から、実施例１及び２のシリコンカーバイド膜は内部まで非常に安定した構造を有していることがわかる。

【００４３】

さらに、リーク電流値に着目すると、比較例１～３に比べ実施例１及び２は非常に小さいリーク電流値を示しており、実施例１及び２のシリコンカーバイド膜が高い絶縁性を有していることがわかる。LSI装置に適用可能なシリコンカーバイド膜のリーク電流レベルは、好適には$1.0\times10^{-8}A/cm^2$以下である。実施例１及び２のシリコンカーバイド膜はこの条件をクリアしている。

【００４４】

ここで参考のために、実施例１の成膜条件で、第２成膜ステップを省略した場合のシリコンカーバイド膜の特性を調べた。その結果、成膜直後の比誘電率は4.07、膜応力は－98MPaであったが、大気中で一週間放置したところ、比誘電率は4.16、膜応力は－300MPaに変化した。

【００４５】

【効果】

本発明に係る方法によって、誘電率が４以下であり、大気中で放置しても比誘電率及び膜応力が変化せず安定でかつリーク電流が小さい、銅配線のエッチングストップ膜として使用され得るシリコンカーバイド膜を与えることができた。

【００４６】

また、本発明に係る方法によって製造されるシリコンカーバイド膜はSi、C及

びHにより構成され、LSI装置の配線間絶縁膜として使用される炭素含有シリコン酸化膜(SiCOH)と化学組成が異なるため、炭素含有シリコン酸化膜より１０倍以上遅い速度でエッチングされる。したがって、銅配線用の穴若しくは溝を設計通りに形成することが容易になった。

【図面の簡単な説明】

【図１】

【図２】

【図３】

【図４】

【図５】

【図６】

【符号の説明】

1　プラズマCVD装置

2　反応室

3　サセプタ

4　シャワーヘッド

5　ヒータ

6　配管

7　バルブ

8、8'　高周波発振器

9　半導体基板

10　整合回路

11　バルブ

12　配管

13　ガス流入ポート

14　質量流量制御装置

15　バルブ

16　ガス流入ポート

17　遠隔プラズマ室

18　　配管

19　　配管

20　　排気口

21　　コンダクタンス調整バルブ

22　　圧力制御装置

23　　圧力計

24　　シースヒータ

25　　熱電対

26　　温度制御装置

27　　接地

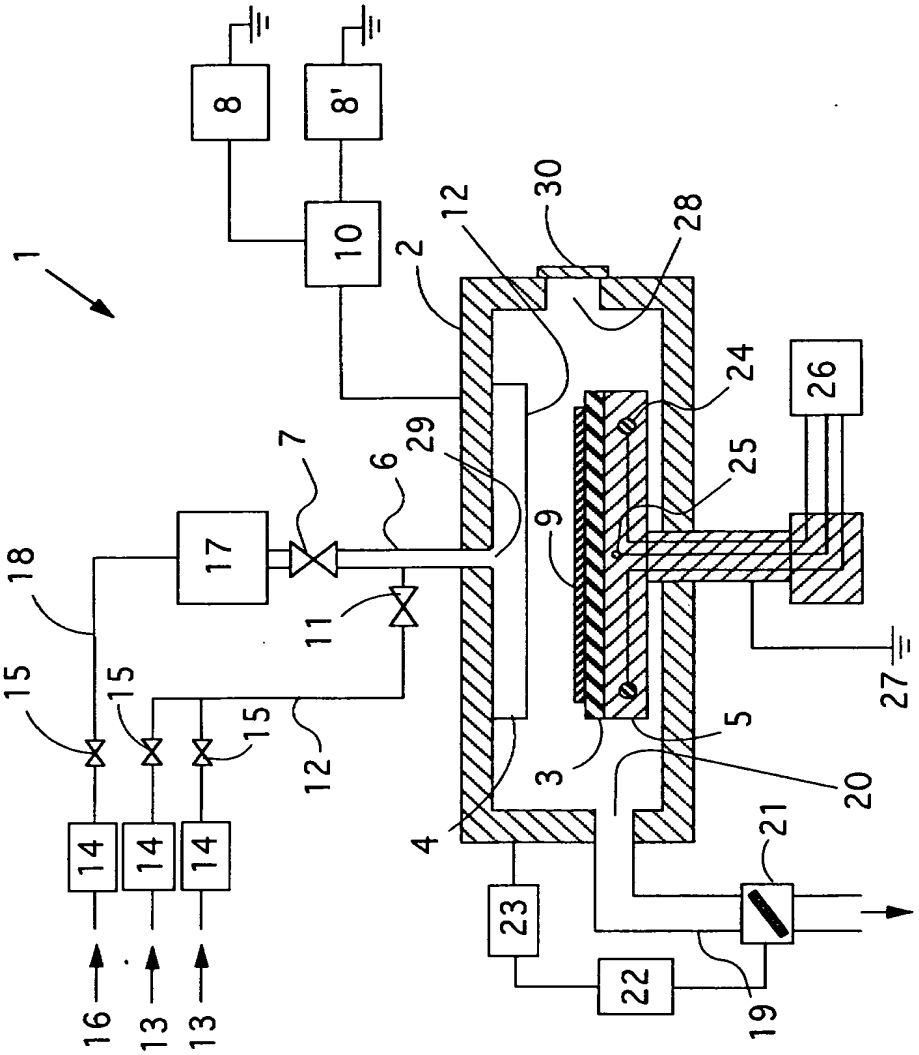
28　　開口部

29ガス導入口

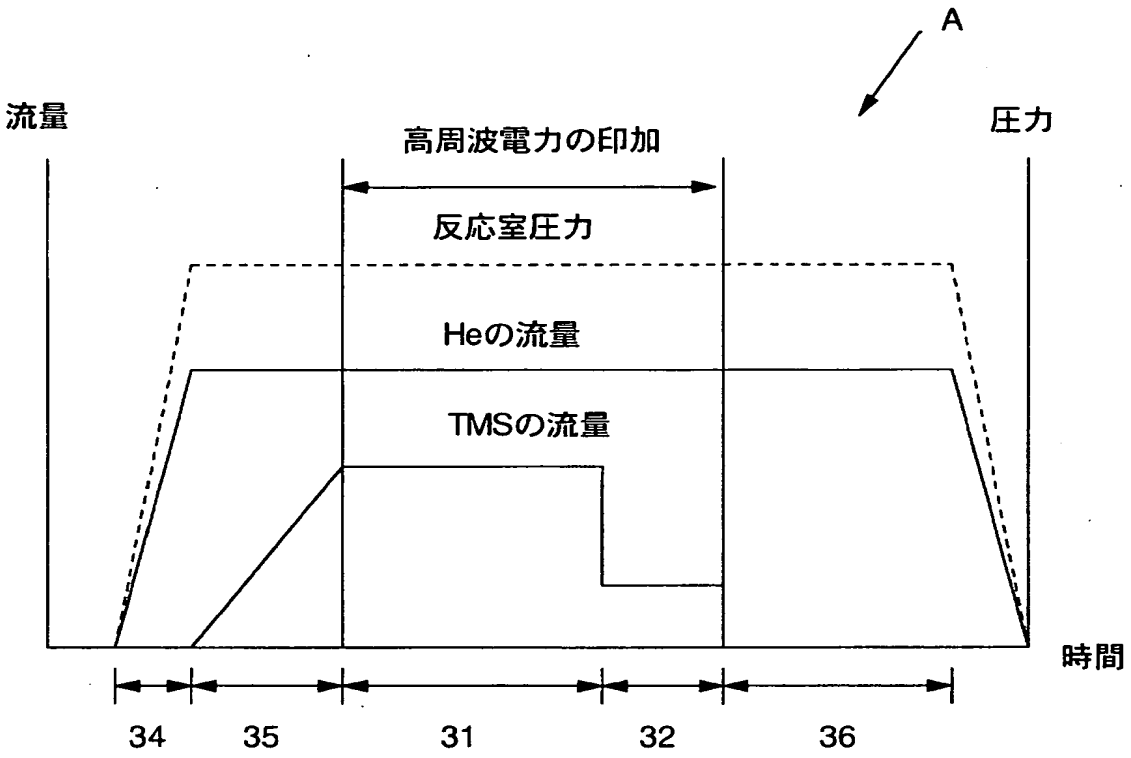
30ゲートバルブ

【書類名】図面

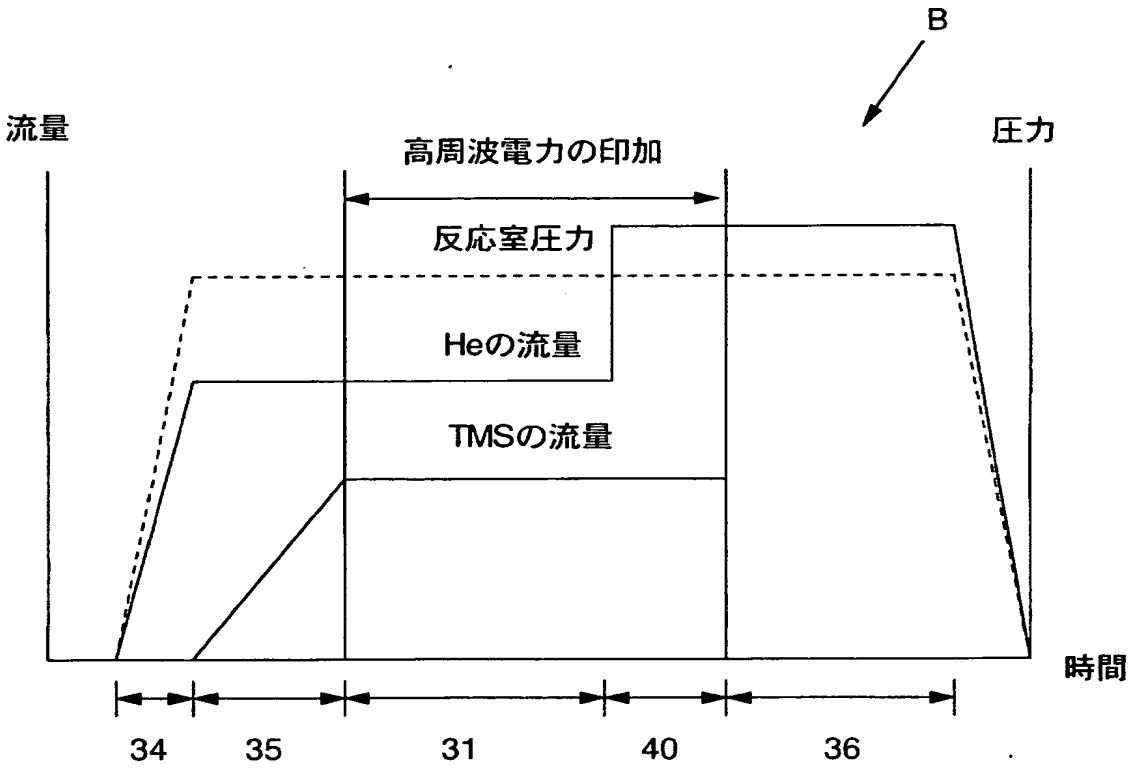
【図１】


1
2
3
4
5
6
7
8
8'
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

【図２】

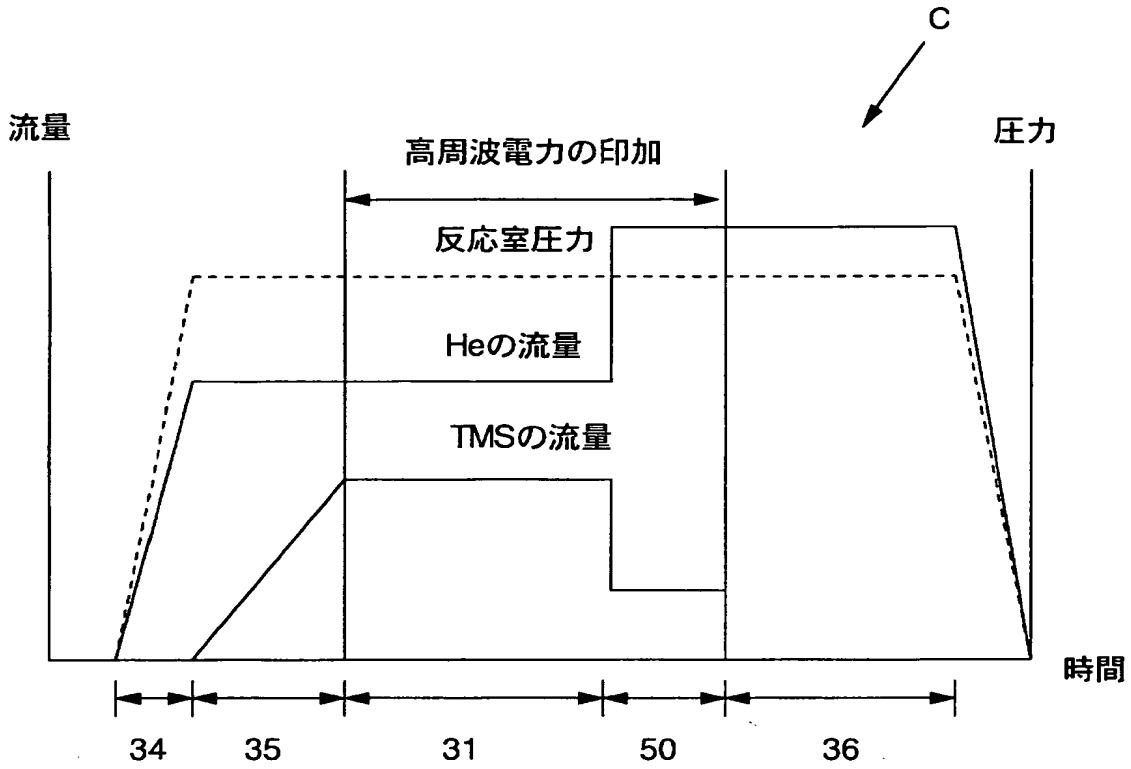


【図３】

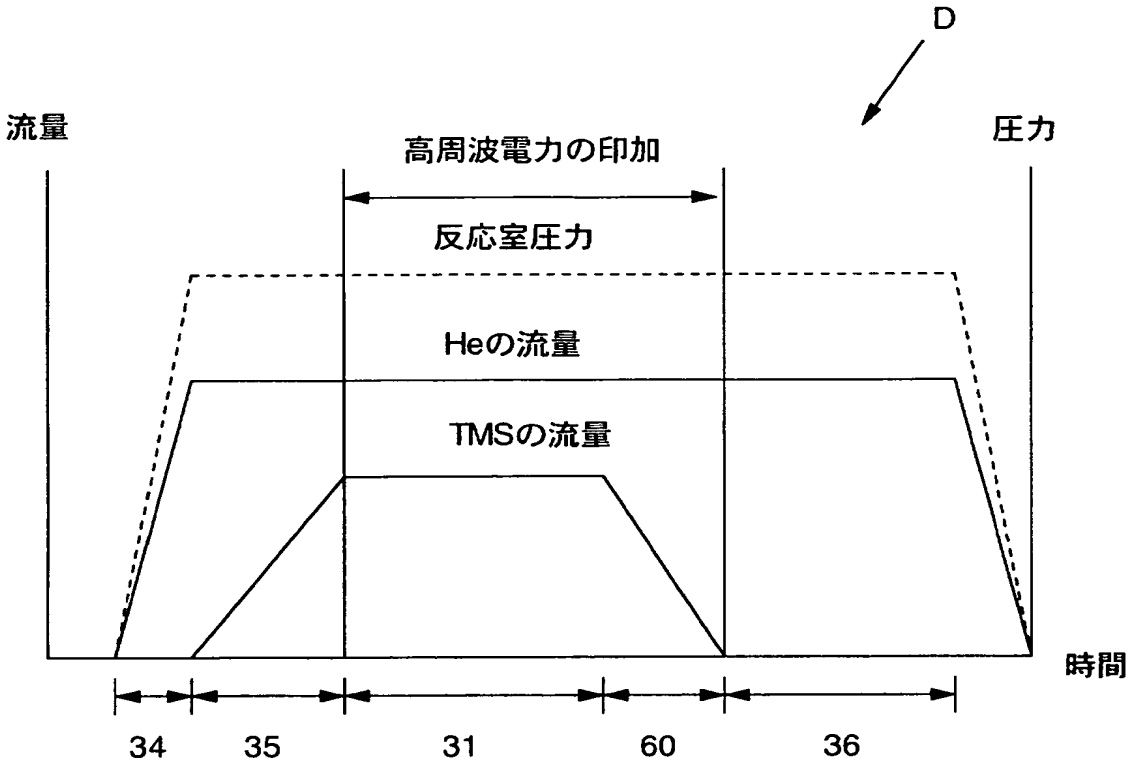


出証特２００３－３０４７３６３

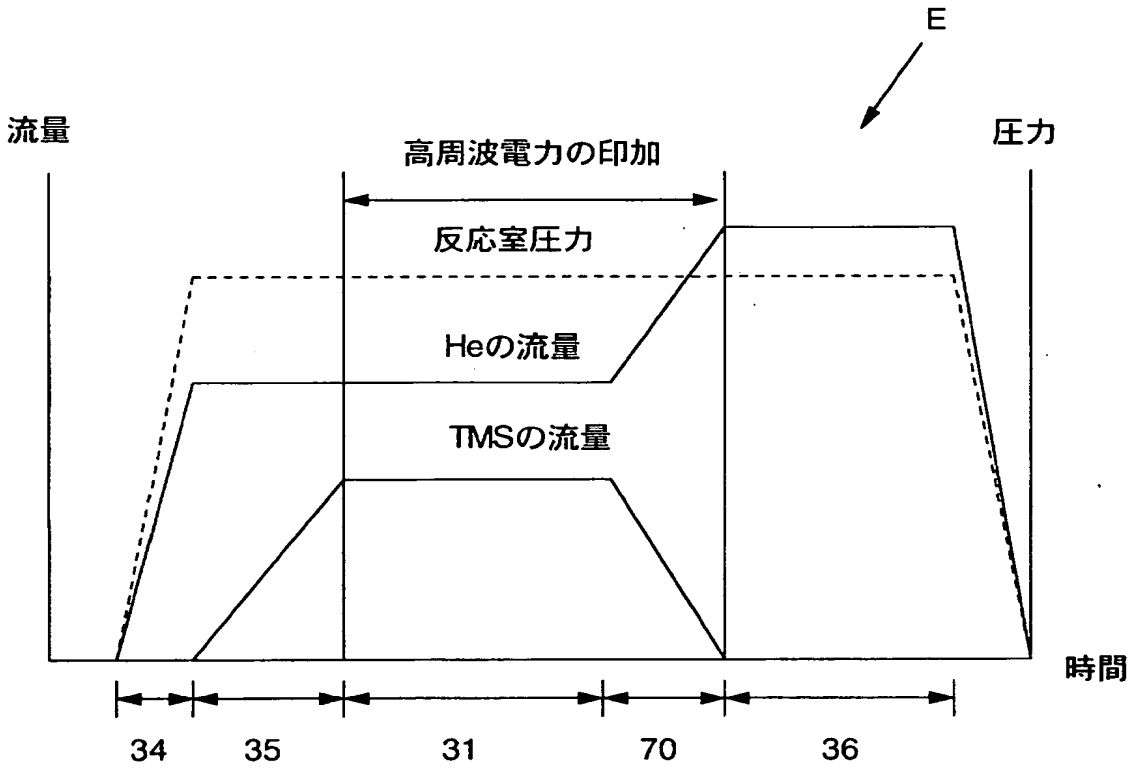
【図４】



【図５】



【図６】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】誘電率が４以下であり、大気中で放置しても膜応力が変化せず、リーク電流が小さく、かつ炭素含有シリコン酸化膜よりドライエッチ速度が非常に遅い、銅配線のエッチングストップ膜として使用され得るシリコンカーバイド膜を製造する方法を与える。

【解決手段】プラズマCVD法により半導体基板上へシリコンカーバイド膜を製造するための方法は、珪素、炭素及び水素を含む所定の流量の原料ガス及び所定の流量の不活性ガスから成る材料ガスを反応室内に導入する工程と、少なくとも１種類の高周波電力を反応室内の反応領域に印加する工程と、少なくとも１種類の高周波電力を印加した状態で、材料ガス中の原料ガス及び不活性ガスの混合比を変化させる工程とから成る。

【選択図】図２

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００２－２９７２６０
受付番号	５０２０１５２８１６０
書類名	特許願
担当官	第五担当上席　　００９４
作成日	平成１４年１０月１７日

＜認定情報・付加情報＞

【特許出願人】

【識別番号】	000227973
【住所又は居所】	東京都多摩市永山６丁目２３番１
【氏名又は名称】	日本エー・エス・エム株式会社

【代理人】　申請人

【識別番号】	100069899
【住所又は居所】	東京都港区西新橋１－６－２１　大和銀行虎ノ門ビル６階　竹内澄夫法律特許事務所
【氏名又は名称】	竹内　澄夫

【代理人】

【識別番号】	100096725
【住所又は居所】	東京都港区西新橋１－６－２１　大和銀行虎ノ門ビル６階　竹内澄夫法律特許事務所
【氏名又は名称】	堀　明▲ひこ▼

次頁無

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　〔０００２２７９７３〕

１．変更年月日　　１９９０年　８月２９日
［変更理由］　新規登録
住　所　東京都多摩市永山６丁目２３番１
氏　名　日本エー・エス・エム株式会社